

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A) 平2-67963

⑮ Int. Cl.⁸
G 01 N 35/08

識別記号 庁内整理番号
C 6923-2G

⑰ 公開 平成2年(1990)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑱ 発明の名称 自動微量成分測定方法及びその装置

⑲ 特 願 昭63-219407

⑳ 出 願 昭63(1988)9月1日

㉑ 発 明 者	夢 沼	克 嘉	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
㉒ 発 明 者	内 田	勝 秀	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
㉓ 発 明 者	新 井	修	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
㉔ 発 明 者	伊 藤	剛 士	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
㉕ 発 明 者	中 村	和	茨城県水戸市堀町字新田1044番地	株式会社化研内
㉖ 出 願 人	株 式 会 社 化 研		茨城県水戸市堀町字新田1044番地	
㉗ 代 理 人	弁 理 士 北 條 和 由			

明 細 書

1. 発明の名称

自動微量成分測定方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

(1) 測定対象である水等の液体試料に含まれる多
種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的に
測定する自動微量成分測定方法であって、

測定すべき試料を連続的に供給する測定試料
供給行程と、

上記試料供給行程により連続的に供給される
試料の溶解成分と不溶解成分とを分別処理する
分別処理行程と、

上記分別処理行程から供給される試料の濃度
に応じて所定の濃度に希釈するための試料濃度
希釈行程と、

上記分別処理行程から供給される試料、ある
いは上記試料濃度希釈行程から供給される希釈
試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微
量成分を、フロー・インジェクション・アナリ
シス法により自動的に分析する分析行程と、を

して

上記分析行程での分析結果に基づき、上記試
料の成分を示す信号を所定の処理方法によって
処理することを特徴とする自動微量成分測定方
法。

(2) 測定対象である水等の液体試料に含まれる多
種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的に
測定する自動微量成分測定装置であって、

測定すべき試料を連続的に供給する測定試料
供給手段と、

上記試料供給手段からの試料の溶解成分と不
溶解成分とを分別処理する分別処理手段と、

上記分別処理手段からの試料の濃度に応じて
所定の濃度に希釈するための試料濃度希釈手段
と、

上記分別処理手段からの試料、あるいは上記
試料濃度希釈手段からの希釈試料に含まれる多
種類の微量成分あるいは超微量成分を、フロー
・インジェクション・アナリシス法により自動
的に分析する分析手段と、をして

上記分析手段の分析結果に基づき、上記試料の成分を示す信号を所定の処理方法によって処理すると共に、上記分析処理手段、上記試料濃度希釈手段、さらには上記分析手段の動作及び試料の導入を制御するための制御処理手段とから成ることを特徴とする自動微量成分測定装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、水等の液体試料に含まれる多量型の微量成分あるいは超微量成分を測定する微量成分測定方法及び装置に関し、特に、火力発電所や原子力発電所等の水質管理等にも有効に利用することの出来る、迅速かつ正確な水質分析の可能な自動微量成分測定方法及びその装置に関する。

〔従来の技術〕

火力発電所や原子力発電所の各種系統水、半導体工場や各種研究機関等で使用する純水、各種試料等の水質管理、水質分析に於いては、微量あるいは超微量の各種成分（陽イオン類、陰

イオン類）の分析及びその濃度を正確に、しかも迅速に測定する必要がある。しかも、それらの測定の対象となる試料（対象水）には、放射能や有毒物質等が含まれていたり、あるいはその試料の量が少ない場合もあり、さらに貴重な試料の場合には、使用できる試料の量が限られてしまう場合も多い。また、それらの測定対象となる試料（対象水）には、溶解成分（イオン類）以外に不溶解成分（クラッド類）が共存する場合もあり、この不溶解成分をも同時に分析して管理する場合も多い。

一例として、例えば原子力発電所内の水質分析・水質管理について示すと、沸騰水型原子力発電所（BWR）の場合、その原子炉水、排水、給水等に代表される系統水は、純水を使用しており、それらには放射能核種が含まれている。また、加圧水型原子力発電所（PWR）の場合には、特に一次冷却材に、運転管理の面から、リチウム（Li）と高濃度の硼素（B）が、それぞれ、例えばリチウムが約2ppmそして硼

素が最高で2000ppm程度注入されると共に、さらに放射能核種が含まれている。また、これらBWR及びPWRでは、放射線被曝の低減、核燃料棒や各種系統配管等の安全性を確保するために、特にコバルト（Co）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、クロム（Cr）、亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）、ナトリウム（Na）、ヨウ素（I）、塩素（Cl）等に代表される各種元素類の溶解成分、不溶解成分を分析・管理している。また、火力発電所における水質管理においても、発電所の起動に伴う短時間（時間オーダー）の水質分析・管理が要求されている。

一方、従来、かかる測定に用いられる常用型の分析機器としては、原子吸光装置、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP）、蛍光X線装置、イオンクロマトグラフィー（IC）等が用いられているが、これらの装置では対象試料中の測定対象成分の濃度が高い超微量成分を正確に測定することが出来る超検出感度が良好で

はない。そのため、微量（ppbレベル）、超微量（pptレベル）の陽イオン、陰イオンを測定する場合、従来においては、使用する測定器の検出感度等の制約から、試料を多量に使用し、測定対象成分を高濃度に濃縮する等のいわゆる前処理が必要となる。また、火力発電所における水質管理においては、その測定分析対象は特に鉄（Fe）に代表されているが、従来、通常の化学分析（オーフェナントロリン法、TPTZ法または原子吸光法等）によって行われているため、特に迅速性の点において、発電所起動時の運転要求を十分に満足しうる方法ではなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来の測定方法では、以下のような問題点があった。すなわち、特にコバルト（Co）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、クロム（Cr）、亜鉛（Zn）、マンガン（Mn）、ナトリウム（Na）、ヨウ素（I）、塩素（Cl）等に代表される各種元素類の溶解成

分、不溶解成分はppbあるいはppmレベルの極微量成分であるため、これらの成分を測定するためには高濃縮する必要がある、これでは多量の試料が必要となり、また、試料の濃縮のための前処理が必要となり、分析のための所要時間が長くなってしまい、分析の迅速性に欠けてしまう。さらには、試料の濃縮の際、放射線被曝の問題が生じてしまう。

一方、加圧水型原子力発電所(PWR)では、その一次冷却材を測定する場合、ppbあるいはppmレベルの極微量成分と共に、リチウムや硼素が高濃度で含まれており、上記の従来の測定分析方法では、これらの成分の分析が技術的には困難な面を多く伴い、十分な水質分析を行うことが出来ないという問題を生じる。

この様に、従来の測定方法では、比較的高濃度の成分からppbあるいはppmレベルの極微量成分まで多種類の成分を溶解した試料については、それらの迅速かつ正確な分析・処理は困難であり、これでは十分な水質分析・水質

管理が行うことができなかった。

そこで、本発明は、上記の従来技術における問題点に鑑み、被爆等のような問題を伴う面倒な試料の濃縮等の前処理等を伴わず、多種類の元素の溶解成分について、比較的高濃度(ppmレベル)から微量(ppbレベル)あるいは超微量(ppmレベル)まで、さらにはその不溶解成分についても、正確かつ迅速に分析・管理することが可能な自動微量成分測定方法及びその装置を提供することにある。

【問題を解決するための手段】

上記の本発明の目的は、測定対象である水等の液体試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的に測定する自動微量成分測定方法であって、

測定すべき試料を連続的に供給する測定試料供給行程と、

上記試料供給行程により連続的に供給される試料の溶解成分と不溶解成分とを分別処理する分別処理行程と、

上記分別処理行程から供給される試料の濃度に応じて所定の濃度に希釈するための試料濃度希釈行程と、

上記分別処理行程から供給される試料、あるいは上記試料濃度希釈行程から供給される希釈試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微量成分を、フロー・インジェクション・アナリシス法により自動的に分析する分析行程と、そして

上記分析行程での分析結果に基づき、上記試料の成分を示す信号を所定の処理方法によって処理することとを特徴とする自動微量成分測定方法によって達成される。

上記の本発明の目的は、さらに、測定対象である水等の液体試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的に測定する自動微量成分測定装置であって、

測定すべき試料を連続的に供給する測定試料供給行程と、

上記試料供給行程からの試料の溶解成分と不

溶解成分とを分別処理する分別処理手段と、

上記分別処理手段からの試料の濃度に応じて所定の濃度に希釈するための試料濃度希釈手段と、

上記分別処理手段からの試料、あるいは上記試料濃度希釈手段からの希釈試料に含まれる多種類の微量成分あるいは超微量成分を、フロー・インジェクション・アナリシス法により自動的に分析する分析手段と、そして

上記分析手段の分析結果に基づき、上記試料の成分を示す信号を所定の処理方法によって処理すると共に、上記分別処理手段、上記試料濃度希釈手段、さらには上記分析手段の動作及び試料の導入を制御するための制御処理手段とから成ることを特徴とする自動微量成分測定装置によって達成される。

【作 用】

すなわち、上記の本発明によれば、試料に含まれるppbレベルの元素を分析するために、成分をppmレベル(ppbレベル)あるいは超微量(ppm

レベル)で、正確かつ迅速に分析することが出来る、いわゆるフロー・インジェクション・アナリシス法による分析方法を採用すると共に、そのままでは上記フロー・インジェクション・アナリシス法による分析装置では分析不可能な高濃度の試料成分についても、上記分析装置に導入する以前に所定の濃度に希釈してして供給することにより、幅広い範囲で試料に対応できるようにする。さらに、試料の不溶解成分については、やはり上記分析装置に導入する以前に、溶解成分と不溶解成分とを分別処理する分別処理手段により溶解成分と不溶解成分とを分別分析することが出来るようにし、もって多種類の微量成分あるいは超微量成分を自動的、かつシステムチックに、そして正確かつ迅速に測定出来るようにしている。

【実施例】

以下、本発明の実施例について、紙付の図面を参照しながら説明する。

第1図には、本発明の実施例である自動微量

成分測定装置の全体構成が示されており、この図において、例えば火力発電所や原子力発電所の各種系統水、半導体工場や各種研究機関等で使用する純水等、その微量成分等が測定・分析され、その水質が管理されるべき水等の対象試料(サンプル)がサンプリングされ、検査ライン1を通して送られてくる。この対象試料(サンプル)は、先ず、上記検査ライン1が接続されているクラッド・イオン分別処理装置(CIT)2に、オンライン又はバッチで導入され、さらに広範囲濃度希釈処理装置3を介して、あるいは直接後段の種々の分析装置4a~4jに接続される。そして、これら分析装置4a~4jからの出力信号はコンピュータ5に入力され、所定の計算を行って対象試料(サンプル)の成分を測定・分析する。このコンピュータ5からの測定・分析出力は、例えばデータ集積あるいはそれぞれの制御対象であるプラントの運転管理のためのフィードバックデータとして使用することも可能である。このコンピュータ5は、

同時に、上記クラッド・イオン分別処理装置(CIT)2、広範囲濃度希釈処理装置3及び分析装置4a~4jの動作タイミング等を制御している。また、図中、二重線は試料の流れを、実線は電気的信号の流れを示している。

クラッド・イオン処理装置(CIT)2は、上記対象試料(サンプル)に含まれる主に金属イオン(溶解成分)とクラッド(不溶解成分)とを分別して分析する装置であり、第2図にも示すように、切換え弁21を介して試料の流れを、フィルタ22を通過する流路2aと、上記フィルタ22を通過しない流路2bとに分岐させ、さらにこれら流路選択は六方切換え弁23で行う。例えば、六方切換え弁23で選択される流路2aと2bの下流において、塩酸等の酸を供給路24から合流させ、さらに反応コイル25を経て分析装置に接続するものである。

上記のクラッド・イオン分別処理装置(CIT)2は、図2、図3、図4、図5、図6、図7、図8、図9、図10、図11、図12、図13、図14、図15、図16、図17、図18、図19、図20、図21、図22、図23、図24、図25、図26、図27、図28、図29、図30、図31、図32、図33、図34、図35、図36、図37、図38、図39、図40、図41、図42、図43、図44、図45、図46、図47、図48、図49、図50、図51、図52、図53、図54、図55、図56、図57、図58、図59、図60、図61、図62、図63、図64、図65、図66、図67、図68、図69、図70、図71、図72、図73、図74、図75、図76、図77、図78、図79、図80、図81、図82、図83、図84、図85、図86、図87、図88、図89、図90、図91、図92、図93、図94、図95、図96、図97、図98、図99、図100、図101、図102、図103、図104、図105、図106、図107、図108、図109、図110、図111、図112、図113、図114、図115、図116、図117、図118、図119、図120、図121、図122、図123、図124、図125、図126、図127、図128、図129、図130、図131、図132、図133、図134、図135、図136、図137、図138、図139、図140、図141、図142、図143、図144、図145、図146、図147、図148、図149、図150、図151、図152、図153、図154、図155、図156、図157、図158、図159、図160、図161、図162、図163、図164、図165、図166、図167、図168、図169、図170、図171、図172、図173、図174、図175、図176、図177、図178、図179、図180、図181、図182、図183、図184、図185、図186、図187、図188、図189、図190、図191、図192、図193、図194、図195、図196、図197、図198、図199、図200、図201、図202、図203、図204、図205、図206、図207、図208、図209、図210、図211、図212、図213、図214、図215、図216、図217、図218、図219、図220、図221、図222、図223、図224、図225、図226、図227、図228、図229、図230、図231、図232、図233、図234、図235、図236、図237、図238、図239、図240、図241、図242、図243、図244、図245、図246、図247、図248、図249、図250、図251、図252、図253、図254、図255、図256、図257、図258、図259、図260、図261、図262、図263、図264、図265、図266、図267、図268、図269、図270、図271、図272、図273、図274、図275、図276、図277、図278、図279、図280、図281、図282、図283、図284、図285、図286、図287、図288、図289、図290、図291、図292、図293、図294、図295、図296、図297、図298、図299、図300、図301、図302、図303、図304、図305、図306、図307、図308、図309、図310、図311、図312、図313、図314、図315、図316、図317、図318、図319、図320、図321、図322、図323、図324、図325、図326、図327、図328、図329、図330、図331、図332、図333、図334、図335、図336、図337、図338、図339、図340、図341、図342、図343、図344、図345、図346、図347、図348、図349、図350、図351、図352、図353、図354、図355、図356、図357、図358、図359、図360、図361、図362、図363、図364、図365、図366、図367、図368、図369、図370、図371、図372、図373、図374、図375、図376、図377、図378、図379、図380、図381、図382、図383、図384、図385、図386、図387、図388、図389、図390、図391、図392、図393、図394、図395、図396、図397、図398、図399、図400、図401、図402、図403、図404、図405、図406、図407、図408、図409、図410、図411、図412、図413、図414、図415、図416、図417、図418、図419、図420、図421、図422、図423、図424、図425、図426、図427、図428、図429、図430、図431、図432、図433、図434、図435、図436、図437、図438、図439、図440、図441、図442、図443、図444、図445、図446、図447、図448、図449、図450、図451、図452、図453、図454、図455、図456、図457、図458、図459、図460、図461、図462、図463、図464、図465、図466、図467、図468、図469、図470、図471、図472、図473、図474、図475、図476、図477、図478、図479、図480、図481、図482、図483、図484、図485、図486、図487、図488、図489、図490、図491、図492、図493、図494、図495、図496、図497、図498、図499、図500、図501、図502、図503、図504、図505、図506、図507、図508、図509、図510、図511、図512、図513、図514、図515、図516、図517、図518、図519、図520、図521、図522、図523、図524、図525、図526、図527、図528、図529、図530、図531、図532、図533、図534、図535、図536、図537、図538、図539、図540、図541、図542、図543、図544、図545、図546、図547、図548、図549、図550、図551、図552、図553、図554、図555、図556、図557、図558、図559、図560、図561、図562、図563、図564、図565、図566、図567、図568、図569、図570、図571、図572、図573、図574、図575、図576、図577、図578、図579、図580、図581、図582、図583、図584、図585、図586、図587、図588、図589、図590、図591、図592、図593、図594、図595、図596、図597、図598、図599、図600、図601、図602、図603、図604、図605、図606、図607、図608、図609、図610、図611、図612、図613、図614、図615、図616、図617、図618、図619、図620、図621、図622、図623、図624、図625、図626、図627、図628、図629、図630、図631、図632、図633、図634、図635、図636、図637、図638、図639、図640、図641、図642、図643、図644、図645、図646、図647、図648、図649、図650、図651、図652、図653、図654、図655、図656、図657、図658、図659、図660、図661、図662、図663、図664、図665、図666、図667、図668、図669、図670、図671、図672、図673、図674、図675、図676、図677、図678、図679、図680、図681、図682、図683、図684、図685、図686、図687、図688、図689、図690、図691、図692、図693、図694、図695、図696、図697、図698、図699、図700、図701、図702、図703、図704、図705、図706、図707、図708、図709、図710、図711、図712、図713、図714、図715、図716、図717、図718、図719、図720、図721、図722、図723、図724、図725、図726、図727、図728、図729、図730、図731、図732、図733、図734、図735、図736、図737、図738、図739、図740、図741、図742、図743、図744、図745、図746、図747、図748、図749、図750、図751、図752、図753、図754、図755、図756、図757、図758、図759、図760、図761、図762、図763、図764、図765、図766、図767、図768、図769、図770、図771、図772、図773、図774、図775、図776、図777、図778、図779、図780、図781、図782、図783、図784、図785、図786、図787、図788、図789、図790、図791、図792、図793、図794、図795、図796、図797、図798、図799、図800、図801、図802、図803、図804、図805、図806、図807、図808、図809、図810、図811、図812、図813、図814、図815、図816、図817、図818、図819、図820、図821、図822、図823、図824、図825、図826、図827、図828、図829、図830、図831、図832、図833、図834、図835、図836、図837、図838、図839、図840、図841、図842、図843、図844、図845、図846、図847、図848、図849、図850、図851、図852、図853、図854、図855、図856、図857、図858、図859、図860、図861、図862、図863、図864、図865、図866、図867、図868、図869、図870、図871、図872、図873、図874、図875、図876、図877、図878、図879、図880、図881、図882、図883、図884、図885、図886、図887、図888、図889、図890、図891、図892、図893、図894、図895、図896、図897、図898、図899、図900、図901、図902、図903、図904、図905、図906、図907、図908、図909、図910、図911、図912、図913、図914、図915、図916、図917、図918、図919、図920、図921、図922、図923、図924、図925、図926、図927、図928、図929、図930、図931、図932、図933、図934、図935、図936、図937、図938、図939、図940、図941、図942、図943、図944、図945、図946、図947、図948、図949、図950、図951、図952、図953、図954、図955、図956、図957、図958、図959、図960、図961、図962、図963、図964、図965、図966、図967、図968、図969、図970、図971、図972、図973、図974、図975、図976、図977、図978、図979、図980、図981、図982、図983、図984、図985、図986、図987、図988、図989、図990、図991、図992、図993、図994、図995、図996、図997、図998、図999、図1000、図1001、図1002、図1003、図1004、図1005、図1006、図1007、図1008、図1009、図1010、図1011、図1012、図1013、図1014、図1015、図1016、図1017、図1018、図1019、図1020、図1021、図1022、図1023、図1024、図1025、図1026、図1027、図1028、図1029、図1030、図1031、図1032、図1033、図1034、図1035、図1036、図1037、図1038、図1039、図1040、図1041、図1042、図1043、図1044、図1045、図1046、図1047、図1048、図1049、図1050、図1051、図1052、図1053、図1054、図1055、図1056、図1057、図1058、図1059、図1060、図1061、図1062、図1063、図1064、図1065、図1066、図1067、図1068、図1069、図1070、図1071、図1072、図1073、図1074、図1075、図1076、図1077、図1078、図1079、図1080、図1081、図1082、図1083、図1084、図1085、図1086、図1087、図1088、図1089、図1090、図1091、図1092、図1093、図1094、図1095、図1096、図1097、図1098、図1099、図1100、図1101、図1102、図1103、図1104、図1105、図1106、図1107、図1108、図1109、図1110、図1111、図1112、図1113、図1114、図1115、図1116、図1117、図1118、図1119、図1120、図1121、図1122、図1123、図1124、図1125、図1126、図1127、図1128、図1129、図1130、図1131、図1132、図1133、図1134、図1135、図1136、図1137、図1138、図1139、図1140、図1141、図1142、図1143、図1144、図1145、図1146、図1147、図1148、図1149、図1150、図1151、図1152、図1153、図1154、図1155、図1156、図1157、図1158、図1159、図1160、図1161、図1162、図1163、図1164、図1165、図1166、図1167、図1168、図1169、図1170、図1171、図1172、図1173、図1174、図1175、図1176、図1177、図1178、図1179、図1180、図1181、図1182、図1183、図1184、図1185、図1186、図1187、図1188、図1189、図1190、図1191、図1192、図1193、図1194、図1195、図1196、図1197、図1198、図1199、図1200、図1201、図1202、図1203、図1204、図1205、図1206、図1207、図1208、図1209、図1210、図1211、図1212、図1213、図1214、図1215、図1216、図1217、図1218、図1219、図1220、図1221、図1222、図1223、図1224、図1225、図1226、図1227、図1228、図1229、図1230、図1231、図1232、図1233、図1234、図1235、図1236、図1237、図1238、図1239、図1240、図1241、図1242、図1243、図1244、図1245、図1246、図1247、図1248、図1249、図1250、図1251、図1252、図1253、図1254、図1255、図1256、図1257、図1258、図1259、図1260、図1261、図1262、図1263、図1264、図1265、図1266、図1267、図1268、図1269、図1270、図1271、図1272、図1273、図1274、図1275、図1276、図1277、図1278、図1279、図1280、図1281、図1282、図1283、図1284、図1285、図1286、図1287、図1288、図1289、図1290、図1291、図1292、図1293、図1294、図1295、図1296、図1297、図1298、図1299、図1300、図1301、図1302、図1303、図1304、図1305、図1306、図1307、図1308、図1309、図1310、図1311、図1312、図1313、図1314、図1315、図1316、図1317、図1318、図1319、図1320、図1321、図1322、図1323、図1324、図1325、図1326、図1327、図1328、図1329、図1330、図1331、図1332、図1333、図1334、図1335、図1336、図1337、図1338、図1339、図1340、図1341、図1342、図1343、図1344、図1345、図1346、図1347、図1348、図1349、図1350、図1351、図1352、図1353、図1354、図1355、図1356、図1357、図1358、図1359、図1360、図1361、図1362、図1363、図1364、図1365、図1366、図1367、図1368、図1369、図1370、図1371、図1372、図1373、図1374、図1375、図1376、図1377、図1378、図1379、図1380、図1381、図1382、図1383、図1384、図1385、図1386、図1387、図1388、図1389、図1390、図1391、図1392、図1393、図1394、図1395、図1396、図1397、図1398、図1399、図1400、図1401、図1402、図1403、図1404、図1405、図1406、図1407、図1408、図1409、図1410、図1411、図1412、図1413、図1414、図1415、図1416、図1417、図1418、図1419、図1420、図1421、図1422、図1423、図1424、図1425、図1426、図1427、図1428、図1429、図1430、図1431、図1432、図1433、図1434、図1435、図1436、図1437、図1438、図1439、図1440、図1441、図1442、図1443、図1444、図1445、図1446、図1447、図1448、図1449、図1450、図1451、図1452、図1453、図1454、図1455、図1456、図1457、図1458、図1459、図1460、図1461、図1462、図1463、図1464、図1465、図1466、図1467、図1468、図1469、図1470、図1471、図1472、図1473、図1474、図1475、図1476、図1477、図1478、図1479、図1480、図1481、図1482、図1483、図1484、図1485、図1486、図1487、図1488、図1489、図1490、図1491、図1492、図1493、図1494、図1495、図1496、図1497、図1498、図1499、図1500、図1501、図1502、図1503、図1504、図1505、図1506、図1507、図1508、図1509、図1510、図1511、図1512、図1513、図1514、図1515、図1516、図1517、図1518、図1519、図1520、図1521、図1522、図1523、図1524、図1525、図1526、図1527、図1528、図1529、図1530、図1531、図1532、図1533、図1534、図1535、図1536、図1537、図1538、図1539、図1540、図1541、図1542、図1543、図1544、図1545、図1546、図1547、図1548、図1549、図1550、図1551、図1552、図1553、図1554、図1555、図1556、図1557、図1558、図1559、図1560、図1561、図1562、図1563、図1564、図1565、図1566、図1567、図1568、図1569、図1570、図1571、図1572、図1573、図1574、図1575、図1576、図1577、図1578、図1579、図1580、図1581、図1582、図1583、図1584、図1585、図1586、図1587、図1588、図1589、図1590、図1591、図1592、図1593、図1594、図1595、図1596、図1597、図1598、図1599、図1600、図1601、図1602、図1603、図1604、図1605、図1606、図1607、図1608、図1609、図1610、図1611、図1612、図1613、図1614、図1615、図1616、図1617、図1618、図1619、図1620、図1621、図1622、図1623、図1624、図1625、図1626、図1627、図1628、図1629、図1630、図1631、図1632、図1633、図1634、図1635、図1636、図1637、図1638、図1639、図1640、図1641、図1642、図1643、図1644、図1645、図1646、図1647、図1648、図1649、図1650、図1651、図1652、図1653、図1654、図1655、図1656、図1657、図1658、図1659、図1660、図1661、図1662、図1663、図1664、図1665、図1666、図1667、図1668、図1669、図1670、図1671、図1672、図1673、図1674、図1675、図1676、図1677、図1678、図1679、図1680、図1681、図1682、図1683、図1684、図1685、図1686、図1687、図1688、図1689、図1690、図1691、図1692、図1693、図1694、図1695、図1696、図1697、図1698、図1699、図1700、図1701、図1702、図1703、図1704、図1705、図1706、図1707、図1708、図1709、図1710、図1711、図1712、図1713、図1714、図1715、図1716、図1717、図1718、図1719、図1720、図1721、図1722、図1723、図1724、図1725、図1726、図1727、図1728、図1729、図1730、図1731、図1732、図1733、図1734、図1735、図1736、図1737、図1738、図1739、図1740、図1741、図1742、図1743、図1744、図1745、図1746、図1747、図1748、図1749、図1750、図1751、図1752、図1753、図1754、図1755、図1756、図1757、図1758、図1759、図1760、図1761、図1762、図1763、図1764、図1765、図1766、図1767、図1768、図1769、図1770、図1771、図1772、図1773、図1774、図1775、図1776、図1777、図1778、図1779、図1780、図1781、図1782、図1783、図1784、図1785、図1786、図1787、図1788、図1789、図1790、図1791、図1792、図1793、図1794、図1795、図1796、図1797、図1798、図1799、図1800、図1801、図1802、図1803、図1804、図1805、図1806、図1807、図1808、図1809、図1810、図1811、図1812、図1813、図1814、図1815、図1816、図1817、図1818、図1819、図1820、図1821、図1822、図1823、図1824、図1825、図1826、図1827、図1828、図1829、図1830、図1831、図1832、図1833、図1834、図1835、図1836、図1837、図1838、図1839、図1840、図1841、図1842、図1843、図1844、図1845、図1846、図1847、図1848、図1849、図1850、図1851、図1852、図1853、図1854、図1855、図1856、図1857、図1858、図1859、図1860、図1861、図1862、図1863、図1864、図1865、図1866、図1867、図1868、図1869、図1870、図1871、図1872、図1873、図1874、図1875、図1876、図1877、図1878、図1879、図1880、図1881、図1882、図1883、図1884、図1885、図1886、図1887、図1888、図1889、図1890、図1891、図1892、図1893、図1894、図1895、図1896、図1897、図1898、図1899、図1900、図1901、図1902、図1903、図1904、図1905、図1906、図1907、図1908、図1909、図1910、図1911、図1912、図1913、図1914、図1915、図1916、図1917、図1918、図1919、図1920、図1921、図1922、図1923、図1924、図1925、図1926、図1927、図1928、図1929、図1930、図1931、図1932、図1933、図1934、図1935、図1936、図1937、図1938、図1939、図1940、図1941、図1942、図1943、図1944、図1945、図1946、図1947、図1948、図1949、図1950、図1951、図1952、図1953、図1954、図1955、図1956、図1957、図1958、図1959、図1960、図1961、図1962、図1963、図1964、図1965、図1966、図1967、図1968、図1969、図1970、図1971、図1972、図1973、図1974、図1975、図1976、図1977、図1978、図1979、図1980、図1981、図1982、図1983、図1984、図1985、図1986、図1987、図1988、図1989、図1990、図1991、図1992、図1993、図1994、図1995、図1996、図1997、図1998、図1999、図2000、図2001、図2002、図2003、図2004、図2005、図2006、図2007、図2008、図2009、図2010、図2011、図2012、図2013、図2014、図2015、図2016、図2017、図2018、図2019、図2020、図2021、図2022、図2023、図2024、図2025、図2026、図2027、図2028、図2029、図2030、図2031、図2032、図2033、図2034、図2035、図2036、図2037、図2038、図2039、図2040、図2041、図2042、図2043、図2044、図2045、図2046、図2047、図2048、図2049、図2050、図2051、図2052、図2053、図2054、図2055、図2056、図2057、図2058、図2059、図2060、図2061、図2062、図2063、図2064、図2065、図2066、図2067、図2068、図2069、図2070、図2071、図2072、図2073、図2074、図2075、図2076、図2077、図2078、図2079、図2080、図

onは、前者は試料に含まれる全成分に対応する値を示し、後者はクラッド成分が除去されたイオン成分に対応する値を示すこととなり、従って、Hall-Hionがクラッド成分に対応する値を示すことになる。上記第2図では、分析装置としては、例えばコバルト分析装置4aが示されているが、本発明はこれに限らず、その他の分析装置4b~4jにも接続されていることは明らかである。さらに、上記クラッド・イオン分別処理装置(CIT)2の詳細については、例えば同出願人による特開昭83-30764号に示されている。

次に、上記広範囲濃度希釈処理装置(WA)3についてその詳細を説明する。この広範囲濃度希釈処理装置(WA)は、高濃度試料を自動的に希釈する装置であり、第3図に示すように、膜拡散セル31、切換え弁32と33、拡散コイル34と35、六方切換え弁36、ポンプ37等を含み、導入されるppm~ppbレベルあるいはさらに高濃度の成分を含む試料を分析

装置が測定可能濃度範囲内に希釈する。そして、上記広範囲濃度希釈処理装置(WA)3においては、先ず試料の一部に試薬を投入し(例えばコバルトの分析においてはニトロソR溶液や低濃度PPDA溶液が使用される)、吸光度検出によってその濃度が測定される。そして、この測定された濃度に応じ、ポンプ37によって供給されるキャリアの流れの中に六方切換え弁36で試料を供給する。例えばppmレベルのコバルト溶液を希釈する場合は、上記切換え弁32と33を、流路を上記膜拡散セル31と拡散コイル34に流れるような位置にし、膜拡散希釈とチューブ内拡散希釈を併用する。一方、ppbレベルのコバルト溶液を希釈する場合は、上記切換え弁32と33を切り換え、拡散コイル35に渡し、チューブ内拡散希釈だけを用いる。そして、上記拡散コイル34と35は、上記切換え弁32と33の切換えに伴い、上記キャリアと試料との拡散のために用いられる。この広範囲濃度希釈処理装置(WA)3の詳細に

ついては、例えば同出願人による特開昭83-30768号に示されている。

次に、本発明によれば、上記分析装置4a~4jとして、極く少量の試料で微量または超微量成分を迅速に測定することの可能な流れ分析法(Flow Injection Analysis、以下FIAと記す)を用いた分析装置が用いられている。一般に、FIAによる場合、1試料の分析所要時間は3~4分と従来の方法に比べ極めて短く、また、測定のために必要な試料量も0.1~0.5ml程度と極めて少量で目標の分析感度を得ることが出来る。

この様なFIAによる分析装置4a~4jの一例として、第4図には、超微量コバルト分析装置4aの構成が示されている。第4図において、上記超微量コバルト分析装置4aは、He脱気用ガスライン401、ライン洗浄用切換えバルブ402、ブラジャーポンプ(ピストンポンプ)403、ポンプヘッドガス吸入用切換えバルブ404、試料インジェクション自動バル

ブ405、試料吸引用チュービングポンプ406、試料・試薬ミキシング及び反応部(ヒータ部471及び冷却部472)407、検出部(比色計波長745nm)408、背圧コイル409から構成され、その外部には試薬瓶R-1~R-5、そしてコンピュータ5が設置されている。また、上記試薬瓶R-1~R-5には、例えばR-1には0.1N HClが、R-2には0.036M H₂O₂が、R-3にはPPDA+Tironが、R-4には0.244M NaOHが、そしてR-5には3M HClが充填されており、これらのエレメントの間を接続するラインは弗素樹脂のチューブから形成されている。

以上の構成になる超微量コバルト分析装置4aにおいて、先ず、He脱気用ガスライン401は試薬溶液中の溶解ガスを溶解度の小さいHeガスで置換する。これにより、溶解ガス量が減少し、ポンプヘッド内やライン中での泡発生を防ぎ、流速を安定化できる。また、試薬瓶R-

3に充填されたPPDA+Tironは酸化しやすく不安定であるために、その性能劣化防止にも役立つ。

次に、ライン洗浄用切換バルブ402は、ポンプ入口側の特殊5連3方バルブ切換えにより、測定後のライン洗浄が簡単に行うことができるものであり、これを洗浄せずに放置すると酸化・発色した試薬がチューブ内の壁に付着し、後の測定に支障を来すことになる。また、ブラジャーポンプ（ピストンポンプ）403は、ピストンタイプのポンプであり、シリンダー上下にボール弁がある。材質はサファイヤ、ルビー、ガラス入り弗素樹脂等が使用されており、耐圧性が優れている。特に、本実施例の装置では、1mmストロークの精密ポンプを用い反応効率のアップ、漏れ防止などを効果的に行っている。ポンプヘッドガス抜き用切換バルブ404は上記ライン洗浄用切換バルブ402と同じバルブをポンプ出口側に取り付け、ポンプヘッド内に気泡が滞留した場合に簡単にシリンジによ

って抜き取ることができる。ポンプヘッド内に気泡が滞留すると送液が乱れ、ベースラインが周期的にドリフトするが、運転前にシリンジで脱ガスを行えば問題はない。

試料インジェクション自動バルブ405は六方切換バルブであり、ラインを切換えることによって試料がインジェクトできる。また、図には示されないインジェクションコントロール部の時間設定によって、任意のバルブ切換のタイミングが設定できる。試料吸引用チュービングポンプ406は、試料をサンプルループにチャージするために使用する吸引ポンプであり、インジェクションコントロール部のチャージモードに同期して吸引する。試料・試薬ミキシング及び反応部407は、ヒータ部471及び冷却部472から成り、試薬瓶R-1のキャリアに順次試薬瓶R-2～R-5の試薬が効率の良い回転混合器によりミキシングされ、50℃の反応コイルを経て発色する。

検出部（比色計波長745nm）408は、

最終的には青色に発色したPPDAの色の濃さを小容量フローセルで連続的に比色計で計る。この比色計は、第5図に示すように、光学系はダブルビーム方式が採用されており、対照側を補償用に使用しているためタングステンランプ481の光強度の変化等に対しては影響が少なく、安定性の高いものとなっており、長時間の使用でもベースラインのドリフトはほとんどない。また、分光器は光の干渉作用を利用して単色光を取り出す干渉フィルター482が使用されている。試料を通すフローセル483は弗素樹脂と石英ガラス窓より作られており、構造的に気泡が抜けやすく（気泡が入ったままだと、ショックピークやノイズの原因となる）、耐圧も充分に考慮されている。受光器として用いられるフォトセル（フォトダイオード）484で光量に応じた電流を生じ、これを増幅回路485で増幅し、補償回路488において上記対照側シグナルによって補償し、コンピョータ5に出力している。

さらに、背圧コイル409はライン系統より、径の細いチューブを接続し管内全体の圧力を高め気泡の発生を防ぐものである。試薬瓶R-1～R-5はガラス容器、試薬吸引用及びH₂Oガスパージ用弗素樹脂チューブが試薬瓶キャップに取り付けられている。

以上では、FIAによる分析装置の一例として超微量コバルト分析装置4aの構成を説明したが、その他の成分の分析装置も上記装置とほぼ同様の構成を示すが、ただその測定対象元素によりそれらの検出原理が異なるため、使用する試薬や、ポンプ流量、反応部ヒーター温度、比色計の測定波長等のいわゆる装置の運転条件が異なっている。以下に、コバルトを含めた他の元素の検出原理について説明する。

超微量コバルトの検出原理は、N-フェニル-P-フェニレンジアミンはpH11付近で過酸化水素（H₂O₂）により青色化合物に酸化され、これを超微量性により感度の高い青色化合物（λ_{max}=745nm）に酸化

する。上記青色化合物の生成反応は遅いが、ここにコバルトが存在すると接触的に酸化が促進され、また、この系にアクチベータ（反応助起物質）としてタイロンが共存すると、さらに反応速度が飛躍的に増大する。ここで、試料中のコバルト（Co）の量に比例して生成する青色化合物の発色度を光学的に連続的に読れ状態で測定する。

この検出方法による分析能力としては、試料量0.1mlで検出下限1ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていた方法の1/1000程度に短縮することができる。

超微量鉄の検出原理は、アミノアンチピリンとジメチルアニリン、さらに過酸化水素（H₂O₂）が共存し、加えて、アクチベータとしてフェナントロリンが共存すると、試料中の鉄（Fe）の量に比例した紫色化合物（λ_{max} = 555nm）が生成する。この紫色化合物の発色度を光学的に、連続して読れ状態で測定す

る。この検出方法による分析能力としては、試料量0.4mlで検出下限0.1ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたTPTZ吸光光度法による方法に比べ約1/50~1/100程度に短縮することができる。

超微量ニッケルの検出原理は、ジフェニルカルバゾンと過酸化水素（H₂O₂）が共存し、さらにアクチベータとして、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシドのいずれかが共存すると、赤紫色化合物（λ_{max} = 500nm）が生成する。この状態で試料中にニッケル（Ni）が存在すると、そのニッケル量に応じた紅色（退色）が起こる。これを光学的に、連続して読れ状態で測定する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.4mlで検出下限0.1ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたPAN-クロロホルム抽出吸光光度法による方法の1/50~1/100程

度に短縮することができる。

以上の検出原理は、いずれもそれらの元素が触媒的に作用するという特徴を有し、このため従来の分析方法に比較して飛躍的に高感度である。また、この原理に基づいた場合、共存元素類の影響を受けにくいこともこの分析原理の大きな特徴である。

さらに、その他の成分について以下に簡単に説明する。まず、超微量銅（Cu）の検出原理は、銅に対して極めて特異性の高い1,10-フェナントロリンを用い、陽イオン性のミセルによって増感させ、その化学発光量を測定する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.02mlで検出下限10ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたジコン吸光光度法や、原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分光分析法などでは不可能だった超微量Cuを約1分間で分析することができる。

超微量亜鉛（Zn）の検出原理は、同素反応

を利用してシーロイシン-p-ニトロアニリドからのp-ニトロアニリン生成速度を測定する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.5mlで検出下限5ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたジチゾン吸光光度法や原子吸光法、結合プラズマ発光分光分析法などでは不可能だった超微量Znを約5分間で分析することができる。

超微量マンガン（Mn）の検出原理は、N,N-ジメチルアニリンによるマンガン（Mn）の触媒反応を利用して測定する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.2mlで検出下限10ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていた過ヨウ素酸化吸光光度法や原子吸光法、誘導結合プラズマ発光分光分析法などでは不可能だった超微量Znを約3分間で分析することができる。

超微量クロム（Cr）の検出原理は、同素反

(m -アミノ安息 酸)の存在下において O -ジアニシジンの酸化反応を利用し、反応速度的にクロム(Cr)を定量する。この検出方法による分析能力としては、試料量0.2mlで検出下限10ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたジフェニルカルバジド吸光光度法や原子吸光光度法、誘導結合プラズマ発光分光分析法などでは不可能だった超微量Crを約3分間で分析することができる。

超微量塩素(Cl)の検出原理は、Fe(II)、TPTZ-Hg錯体により塩素(Cl)を定量する。この検出方法による分析能力としては、試料量1mlで検出下限5ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたイオンクロマトグラフ法による方法に比較し1/10程度に短縮することができる。

さらに、超微量ヨウ素(I)の検出原理は、鉄とヨウバン液とNaOHの存在下でヨウ素

(I)によるチオシアン酸鉄の退色により定量する。この検出方法による分析能力としては、試料量1mlで検出下限0.1ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていた四塩化炭素吸光光度法による方法では不可能だった超微量ヨウ素を約5分で分析することができる。

超微量ボロン(B)の検出原理は、pH=5.5でH-レゾルシン-EDTAの発色を吸光光度法で測定するレゾルシン-EDTA吸光光度法である。この検出方法による分析能力としては、試料量0.1mlで検出下限5ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたメチレンブルー法による方法の1/50程度に短縮することができる。

超微量リチウム(Li)の検出原理は、クラウンジニトロフェニルアゾフェノール吸光光度法である。この検出方法による分析能力としては、試料量0.2mlで検出下限20ppbが可

能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていた吸光光度法による方法に比べ数分の1に短縮することができる。

超微量ルテニウム(Ru)の検出原理は、トロペオリンが過ヨウ素酸によって酸化され、退色する反応においてルテニウム(Ru)が触媒として作用することを利用した方法である。この検出方法による分析能力としては、試料量0.3mlで検出下限0.01ppbが可能である。また、その分析に要する所要時間も、従来一般的に行われていたIPC発光分光法による方法では不可能だった超微量Ruを約3分間で分析することができる。

これらの超微量分析において、従来の方法に比べ大幅な分析所要時間の短縮が可能となった理由は、試料中の成分濃縮、前処理に要する時間が不要であるためであり、同様の原理により、他の成分の超微量分析も可能である。

これらの超微量分析を自動的に行う場合には、分析装置を装置に構成する必要があり、

また、接触触媒反応は特に温度の影響を受け易く、外温のわずかな温度変化でもその反応性、ベースラインに影響があるため、その検出反応部は、外温遮断あるいは精密に恒温化する必要がある。

以上説明した自動微量成分測定装置は、測定対象試料をオンライン又は様々な対象水試料をバッチでクラッド・イオン分別処理装置2に導入し、ここで、超音波、マイクロ波等の分解効果、濾過機能により元素成分の形態別分別処理が少量の試料で連続的に、かつ自動で行われる。さらに、高濃度試料の場合には、その濃度が自動的に検出されて必要な希釈倍率が自動的に設定され、広範囲濃度希釈処理装置3により測定可能な濃度に希釈される。この様に、所定の前処理が自動的に行われた試料は、超高感度の分析装置であるFIA分析装置にオンラインで送達されて分析される。この間の所要時間は約10分程度である。この間、同様の分析装置が複数稼働し、必要に応じて分析装置を複数稼働させることができる。

としてフィードバックされ、あるいは異状時判断・対応等のデータとしても有効に利用されることは明らかである。

〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、僅く少量の試料で微量から超微量の成分の形態別の分析が自動的にかつ迅速に行うことが可能となる。さらに、このことにより、

(1) 分析に必要な試料の量、分析所要時間が少なく、特に原子力発電所内における放射線被曝の低減、及び放射線管理区域内への入域時間の短縮が可能となり、原子力発電所内における水質分析・水質管理に極めて有用な測定方法及び装置を提供することが可能となる。

(2) 自動的かつ迅速な分析が可能なることから、原子力発電所や火力発電所等において自己診断・自己判断機能を付加することが可能となり、これによって異状時、事故時の事前の迅速な対応が可能となり、安全面でも効果がある。

(3) 従来、その測定に困難を極めていた元素

の高感度での測定が可能となるため、化学的管理の観点からの、付随する品質管理、プラント管理、配管腐蝕管理等の面においての効果もおおいに期待できる。

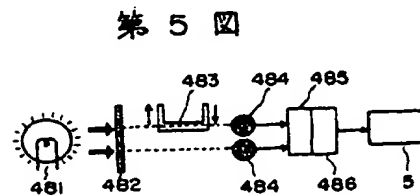
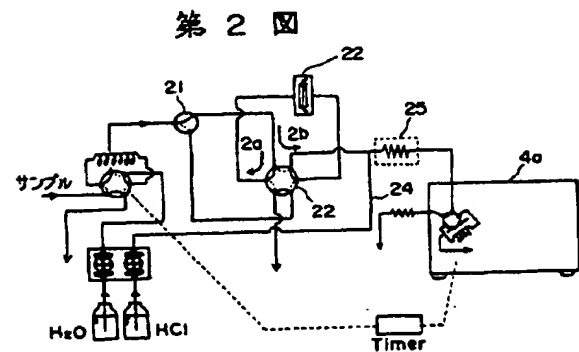
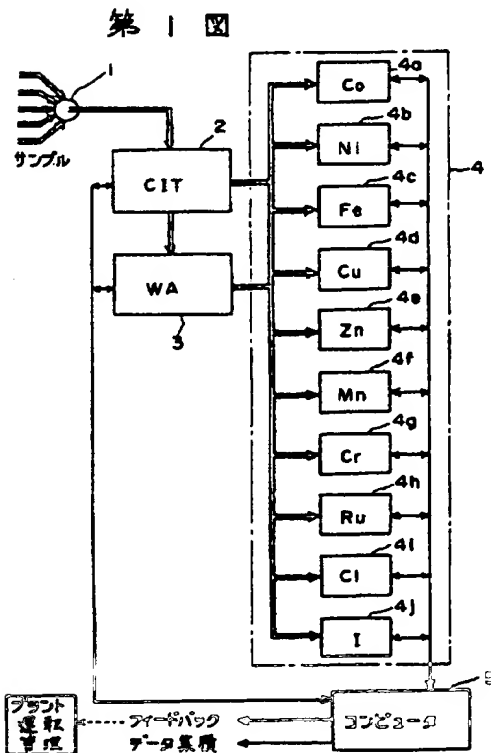
(4) さらに、超微量元素の様な学術研究や準動試験の準動確認分析手段としても有効である。

4. 図面の簡単な説明

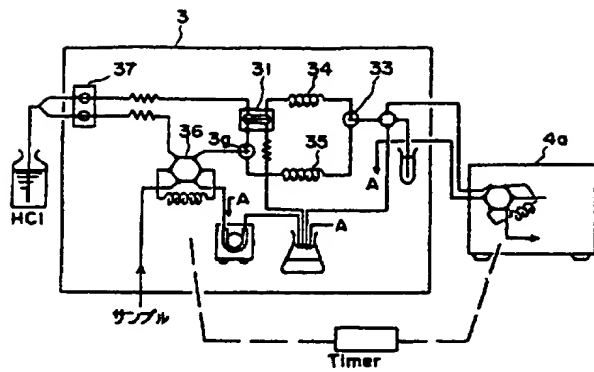
第1図は本発明に成る自動微量成分測定方法を行うための自動微量成分測定装置の全体系統図、第2図は上記自動微量成分測定装置のクラッド・イオン分別処理装置を示す系統図、第3図は上記自動微量成分測定装置の広範囲濃度希釈処理装置の系統図、第4図は上記自動微量成分測定装置のFIA分析装置の系統図、そして第5図は上記FIA分析装置の検出部の構造を示す構造図である。

2…クラッド・イオン分別処理装置 3…広範囲濃度希釈処理装置 4a～j…各種分析装置

特許出版人 株式会社 化 研
代 理 人 弁 理 士 北 條 和 由



第 3 図



第 4 図

